

Image

B



Attorney Docket No. 1568.1036

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Yong-beom LEE et al.

Application No.: 10/036,465

Group Art Unit: 1746

Filed: January 7, 2002

Examiner: Monique M Wills

For: POLYMER ELECTROLYTES AND LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING
THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Republic of Korea Patent Application No(s). 2001-667

Filed: January 5, 2001

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: March 31, 2004

By: James G. McEwen

Registration No. 41,983

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2001-0000667
Application Number

출원년월일 : 2001년 01월 05일
Date of Application JAN 05, 2001

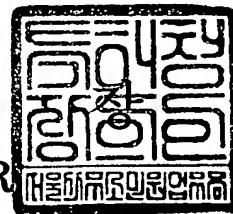
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2004 년 03 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.02.19
【제출인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2001-0000667
【출원일자】	2001.01.05
【심사청구일자】	2000.01.05
【발명의 명칭】	고분자 전해질 및 이를 구비하는 리튬 2차 전지
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-01-0003272-43
【접수일자】	2001.01.05
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이용범
【성명의 영문표기】	LEE, Yong Bum
【주민등록번호】	710115-1342217
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

이경희

【성명의 영문표기】

LEE, Kyoung Hee

【주민등록번호】

710616-2036110

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 508번지

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정철수

【성명의 영문표기】

JUNG, Cheol Soo

【주민등록번호】

660725-1388219

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 508번지

【국적】

KR

【취지】

특허법시행규칙 제13조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다. 대리인
이영필 (인)

【수수료】**【보정료】**

0 원

【기타 수수료】

원

【합계】

0 원

【첨부서류】

1. 기타첨부서류_1통[보정서]

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2001.01.05
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	고분자 전해질 및 이를 구비하는 리튬 2차전지
【발명의 영문명칭】	Polymer electrolytes and lithium secondary battery employing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이용범
【성명의 영문표기】	LEE, Yong Beom
【주민등록번호】	710115-1342217
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)

【수수료】

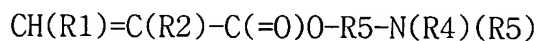
【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	5	면	5,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	10	항	429,000	원
【합계】	463,000 원			
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】

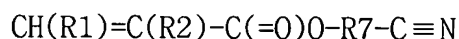
【요약】

본 발명은 (a) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물 0.01 내지 90중량%; (b) 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물의 혼합물 0.01 내지 90중량%; 및 (c) 리튬염을 0.5 내지 2.0몰 포함하는 비수계 유기 용매 85 내지 99중량% 포함하는 조성물을 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질 및 이를 구비하는 리튬 2차 전지를 제공한다.

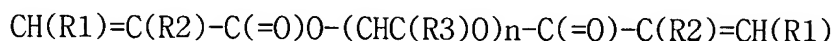
<화학식 1>



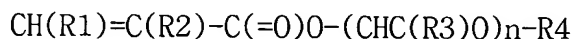
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



[상기 식에서 R1 및 R2는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, R3, R4, R5 및 R6는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, R7은 탄소수

1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및
-(CH₂-CH(R₈)-X)_n-R₉-(여기서 X는 O 또는 N, R₈은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, R₉는 탄소
수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴 및 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬로 이루어진
군에서 선택되는 어느 하나임)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며 n은 1 내지 100의 정
수임]

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

고분자 전해질 및 이를 구비하는 리튬 2차전지{Polymer electrolytes and lithium secondary battery employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래기술에 따른 리튬 이온 전지의 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이고,

도 2는 종래기술에 따른 리튬 이온 폴리머 전지의 다른 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 전지에 대한 수명특성을 측정한 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10, 21... 전극 조립체 11, 22... 케이스

13, 13', 24, 24'... 전극 단자

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<7> 본 발명은 리튬 2차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 젤상태의 전해액을 사용하여 안전성과 신뢰성을 향상시킨 리튬 2차전지에 관한 것이다.

<8> 리튬 2차 전지는 리튬 이온이 캐소드와 애노드 사이를 왕복함으로써 전기를 발생시킨다. 이러한 리튬 2차 전지는 니켈 카드뮴 전지 및 니켈 수소전지에 비하여 부피 대비 에너지 밀도

가 높고 전압이 높고, 전지의 무게는 이러한 니켈 카드뮴 전지와 니켈 수소 전지에 비하여 1/2 정도밖에 안되기 때문에 휴대용 전자기기의 소형 경량화 및 장시간 사용에 적합하다.

<9> 상술한 바와 같이 리튬 2차 전지는 종래의 니켈 카드뮴 전지 및 니켈 수소 전지에 비하여 전압이 높고 훨씬 많은 충방전사이클이 가능하고 환경문제를 일으키기 않기 때문에 차세대 고성능 배터리로 많은 관심을 받고 있다. 그러나, 리튬 2차전지는 폭발 등의 위험성이 있어 안전성을 확보하는 것이 큰 관건이 되고 있다.

<10> 한편, 리튬 2차전지는 전해질의 종류에 따라서 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지와 고체형 전해질을 사용하는 리튬 이온 폴리머 전지로 나눌 수 있다.

<11> 리튬 이온 전지는 전극 조립체를 밀봉하는 케이스로서 원통형 케이스 또는 각형 케이스를 사용하는 것이 일반적이다. 그러나 최근에는 이러한 케이스 대신 파우치를 사용하는 방법이 각광받고 있다. 그 이유는 케이스로서 파우치를 사용하면, 단위중량 및 체적당 에너지밀도가 보다 높아지고 전지의 박형화 및 경량화가 가능해질 뿐만 아니라 케이스 재료비가 적게 들기 때문이다.

<12> 도 1은 케이스로서 파우치를 사용하는 리튬 이온 전지의 일예를 모식적으로 도시한 분리 사시도이다.

<13> 도 1을 참조하면, 리튬 이온 전지는 캐소드(11), 애노드(12) 및 세퍼레이터(13)를 포함하는 전극 조립체(10)와, 이 전극 조립체(10)를 감싸서 밀봉하는 케이스(11)를 구비하여 이루어진다. 이 때 전극 조립체는 캐소드와 애노드 사이에 세퍼레이터를 삽입하고 이를 권취하여 형성한 것이다. 그리고 상기 전극 조립체(10)와 외부의 전기적 통로 역할을 하는 캐소드탭(12) 및 애노드탭(12')은 캐소드 및 애노드로부터 인출되어 전극 단자(13, 13')를 형성한다.

- <14> 도 2는 종래의 리튬 이온 폴리머 전지의 일예를 모식적으로 도시한 분리사시도이다.
- <15> 이를 참조하면, 리튬 이온 폴리머 전지는 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터를 구비하는 전극 조립체(21)와, 상기 전극 조립체(21)를 감싸서 밀봉하는 케이스 (12)를 구비하여 이루어진다. 그리고 상기 전극 조립체(21)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극 단자(또는 리드선)(24, 24')는 캐소드 및 애노드에 마련된 캐소드탭 및 애노드탭(23, 23')에 연결되며 케이스 (22) 밖으로 소정 길이 노출되도록 설치된다.
- <16> 상술한 바와 같은 도 1의 리튬 이온 전지 및 도 2의 리튬 이온 폴리머 전지에서는, 전극 단자 (13, 13') 및 (24, 24')의 일부분만을 노출시킨 채 케이스 (11, 22) 내에 전극 조립체 (10, 21)을 넣고 여기에 전해액을 주입한 다음, 열과 압력을 가하여 상부 케이스의 가장자리 부분과 하부 케이스의 가장자리 부분의 열접착성 물질끼리 접착시켜 밀봉함으로써 전지를 완성하고 있다.
- <17> 상기에서 살펴본 바와 같이, 전해액은 후공정에 주입함으로 비점이 낮은 유기용매를 사용하는 경우, 전극 조립체나 파우치가 부푸는 현상이 발생한다. 또한, 이로 인하여 전지의 신뢰성 및 안전성이 저하된다.
- <18> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 평면형 전지를 자외선이나 전자빔으로 경화시켜 만들거나, 겔을 전극판에 코팅하여 전해액을 별도로 주입하지 않는 방법 등이 제안되었다(미국 특허 제5,972,539호, 미국 특허 제5,279,910, 미국 특허 제5, 972,539호, 미국 특허 제5,437,942호 및 미국 특허 제5, 340,368). 그러나, 상기 방법들을 실질적으로 적용하는 경우, 전극 조립체나 파우치가 부푸는 현상을 다소 완화시킬 수는 있지만, 아직도 만족할 만한 수준에 도달하지 못하였다.

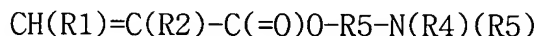
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <19> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 전해액에 의한 스웰링 현상을 효과적으로 억제하여 이로 인한 전지의 신뢰성 및 안전성 저하를 미연에 방지할 수 있는 고분자 전해질 및 리튬 2차전지를 제공하는 것이다.

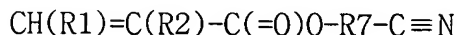
【발명의 구성 및 작용】

- <20> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명은,
- <21> (a) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물 0.01 내지 90중량%;
- <22> (b) 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물의 혼합물 0.01 내지 90중량%; 및
- <23> (c) 리튬염을 0.5 내지 2.0몰 포함하는 비수계 유기 용매 85 내지 99중량% 포함하는 조성물을 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질을 제공한다.

<24> 【화학식 1】



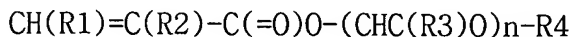
<25> 【화학식 2】



<26> 【화학식 3】



<27> 【화학식 4】



<28> [상기 식에서 R1 및 R2는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, R3, R4, R5 및 R6는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, R7은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및 $-(CH_2-CHR_8-X)_n-R_9-$ (여기서 X는 O 또는 N, R8은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, R9는 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴 및 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나임)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며 n은 1 내지 100의 정수임]

<29> 본 발명에 따른 겔형의 고분자 전해질에 있어서, 상기 중합은 열중합, 전자 빔에 의한 중합 및 UV에 의한 중합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나에 의해 이루어지는 것이 바람직하다. UV 중합의 경우에는 200 내지 400nm 파장의 빛을 사용하며, 열중합의 경우 중합 온도는 40 내지 100℃인 것이 더욱 바람직하다.

<30> 본 발명에 따른 겔형의 고분자 전해질에 있어서, 중합 방법에 따라, UV 중합인 경우에는 광중합 개시제로서 벤조페논 등을, 열중합인 경우에는 중합개시제로서 과산화벤조일, 과산화아세틸, 과산화라우로일 등과 같은 과산화 화합물 또는 아조비스이소부티로니트릴 등과 같은 아조화합물을 사용하며, 전지빔에 의한 중합의 경우에는 중합 개시제를 사용할 필요가 없다. 상기 UV 중합 및 열중합의 경우, 상기 겔형 고분자 전해질을 제조하기 위한 조성물을 중합개시제를 0.1 내지 2중량% 더 포함하는 것이 바람직하다.

<31> 본 발명에 따른 겔형의 고분자 전해질에 있어서, 상기 리튬염이 과염소산 리튬(LiClO₄), 사불화붕산 리튬(LiBF₄), 육불화인산 리튬(LiPF₆), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF₃SO₃) 및 리튬

비스트리플루오로메탄술폰아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

<32> 본 발명에 따른 겔형의 고분자 전해질에 있어서, 상기 유기용매가 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 트리글라임, 테트라글라임, γ -부티로 락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

<33> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위한 일 태양으로서, 본 발명은

<34> (a) 리튬 이온의 흡방출이 가능한 캐소드 및 애노드;

<35> (b) 상기 캐소드 또는 애노드에 1항의 조성물을 도포하고 중합하여 이루어진 겔형의 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지를 제공한다.

<36> 또한, 이러한 리튬 2차 전지는 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

<37> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위한 일 태양으로서, 본 발명은

<38> 리튬 이온의 흡방출이 가능한 캐소드와 애노드, 및 이들 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체를 내장하고 있는 케이스에 제 1항에 따른 조성물을 부가하고 중합하여 제조되는 겔형의 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지를 제공한다.

<39> 종래의 겔형 폴리머 전해질의 경우에는 주로 고분자 주 사슬이 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드와 같은 폴리알킬렌옥사이드 계열의 물질에 아크릴, 비닐, 에폭시 등의 기능을 가지는 물질로 주로 이용하였는데, 본 발명에서는 폴리알킬렌 옥사이드 계열 외에 새

로이 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 사용하여 전해질의 물리적 특성 및 전기화학적 특성을 향상시킨 것이다.

<40> 상기와 같은 본 발명에 따른 겔형 전해질은,

<41> (a) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물 0.01 내지 90중량%; (b) 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물의 혼합물 0.01 내지 90중량%; 및 (c) 리튬염을 0.5 내지 2.0몰 포함하는 비수계 유기 용매 85 내지 99중량% 포함하는 조성물을 중합하여 제조된다.

<42> <화학식 1>

<43> $\text{CH(R1)=C(R2)-C(=O)O-R5-N(R4)(R5)}$

<44> <화학식 2>

<45> $\text{CH(R1)=C(R2)-C(=O)O-R7-C}\equiv\text{N}$

<46> <화학식 3>

<47> $\text{CH(R1)=C(R2)-C(=O)O-(CHC(R3)O)}_n\text{-C(=O)-C(R2)=CH(R1)}$

<48> <화학식 4>

<49> $\text{CH(R1)=C(R2)-C(=O)O-(CHC(R3)O)}_n\text{-R4}$

<50> [상기 식에서 R1 및 R2는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, R3, R4, R5 및 R6는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, R7은 탄소수

1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및 $-(CH_2-CHR_8-X)_n-R_9-$ (여기서 X는 O 또는 N, R8은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, R9는 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴 및 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나임)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며 n은 1 내지 100의 정수임]

- <51> 또한, 상술한 바와 같은 조성물은 벤조페논, 과산화벤조일, 과산화아세틸, 과산화라우로일, 아조비스이소부티로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 중합개시제를 0.1 내지 2중량% 더 포함할 수 있다.
- <52> 상술한 바와 같은 조성물을 이용하여 겔형 고분자 전해질을 제조하는 과정을 살펴보면 다음과 같다.
- <53> 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물에 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물. 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물의 혼합물을 상술한 바와 같은 비율로 혼합한다. 상술한 바와 같은 비율은 제조되는 리튬 2차 전지의 전기화학적 안정성, 전지 성능 등을 고려하여 최적으로 선택한 것이다.
- <54> 이러한 조성물에 벤조페논, 과산화벤조일, 과산화아세틸, 과산화라우로일, 아조비스이소부티로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 중합개시제를 더 부가할 수 있다.
- <55> 이어서, 상술한 바와 같은 조성물에 리튬염 0.5 내지 2몰을 함유하는 유기용매를 더 부가하고 교반하여 균일하게 혼합한다.

- <56> 다음으로, 이 혼합물을 열중합, 전자 빔 중합 또는 UV 중합방법으로 중합하면 겔형의 전해질을 얻을 수 있다. 열중합하는 경우에는 중합온도는 40 내지 100℃가 바람직하며, UV 중합의 경우에는 200 내지 400nm의 빛을 사용하는 것이 바람직하다..
- <57> 본 발명에서 전해액을 구성하는 리튬염과 유기용매는 본 발명이 속하는 기술분야에 널리 알려진 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하나, 리튬염으로는 과염소산 리튬(LiClO₄), 사불화붕산 리튬(LiBF₄), 육불화인산 리튬(LiPF₆), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF₃SO₃) 및 리튬 비스 트리플루오로메탄술폰아미드(LiN(CF₃SO₂)₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하고, 유기용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 트리글라임, 테트라글라임, γ-부티로 락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.
- <58> 이하, 상술한 겔형의 고분자 전해질을 포함한 본 발명의 리튬 2차전지의 제조방법을 설명하기로 한다.
- <59> 먼저, 전극 활물질, 결합제, 도전재 및 용매를 포함하는 전극 활물질 조성물을 이용하여 집전체상에 전극 활물질층을 형성한다. 이 때 전극 활물질층을 형성하는 방법은 전극 활물질 조성물을 집전체상에 직접 코팅하는 방법이나 또는 전극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상부에 코팅 및 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 필름을 집전체 상에 라미네이션하는 방법이 있다. 여기에서 지지체는 활물질층을 지지할 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 마일라 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 등이 있다.
- <60> 본 발명의 전극 활물질은 캐소드의 경우에는 LiCoO₂ 등의 리튬 복합 산화물, 애노드의 경우는 카본, 그래파이트 등의 물질이 사용되며, 도전재로는 카본 블랙 등이 사용된다. 여기에서 도전재의 함량은 전극 활물질(예: LiCoO

2) 100중량부를 기준으로 하여 1 내지 20 중량부인 것이 바람직하다.

- <61> 상기 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(VdF/HFP 코폴리머), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 및 그 혼합물이 사용되며, 그 함량은 전극 활물질 100중량부를 기준으로 하여 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하다.
- <62> 상기 용매로는 통상적인 리튬 2차전지에서 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서 아세톤, N-메틸피롤리돈 등이 있다.
- <63> 이와 같이 제조된 캐소드 또는 애노드에 상술한 바와 겔형 고분자 전해질을 제조하기 위한 조성물을 도포한 후에 중합하여 겔형 고분자 전해질이 함침 또는 도포된 캐소드와 애노드를 제조하고, 여기에 세퍼레이터를 삽입하거나 또는 삽입하지 않고 이들을 이를 젤리를 방식으로 권취하여 된 전극 조립체(도 1)를 만들거나 또는 바이셀 구조의 전극 조립체(도 2)를 만든다. 이어서, 이 전극 조립체를 케이스안에 넣으면 본 발명에 따른 리튬 2차 전지가 완성된다.
- <64> 본 발명에 따른 리튬 2차 전지의 다른 제조방법은 다음과 같다.
- <65> 상술한 바와 같이 제조한 캐소드와 애노드, 즉 겔형 고분자 전해질이 함침, 도포되지 않은 캐소드와 애노드 사이에 세퍼레이터를 삽입하고 이들은 이를 젤리를 방식으로 권취하여 된 전극 조립체(도 1)를 만들거나 또는 바이셀 구조의 전극 조립체(도 2)를 만든다. 이어서, 이 전극 조립체를 케이스안에 넣는다.
- <66> 이어서, 상술한 바와 같은 겔형 고분자 전해질을 제조하기 위한 조성물을 상기 케이스내로 주입한다.

- <67> 그 후, 상기 케이스를 밀봉한 다음, 얻어진 결과물을 소정 온도로 조절된 오븐에서 소정 시간 방치한다. 이 때 오븐의 온도는 40 내지 100℃ 범위를 유지하도록 조절하는 것이 바람직하다.
- <68> 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 리튬 2차 전지의 세퍼레이터는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 권취하기가 용이한 폴리에틸렌(PE) 세퍼레이터, 폴리프로필렌(PP) 세퍼레이터, PP/PE 이중 세퍼레이터, PP/PE/PP 또는 PE/PP/PP 삼중 세퍼레이터, 폴리비닐리덴플루오라이드 세퍼레이터 또는 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌 코폴리머 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- <69> 상기 반응의 결과물로서 겔형의 전해질을 얻을 수 있으며, 전해액이 겔상태로 존재하게 되면 외부로 누출될 가능성이 작으므로 전해액 누출에 따른 전지의 안전성 및 신뢰성 저하를 미연에 예방할 수 있다.
- <70> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- <71> 실시예 1
- <72> N-메틸 피롤리돈 600ml에 폴리비닐리덴플루오라이드 15g을 부가하여 볼밀에서 2시간동안 혼합하여 용해하였다. 이 혼합물에 LiCoO_2 470g과 슈퍼피 15g을 부가한 다음, 이를 5시간동안 혼합하여 캐소드 활물질 조성물을 형성하였다.
- <73> 상기 캐소드 활물질 조성물을 320 μm 갭의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 147 μm 이고 폭이 4.9cm인 알루미늄 박막상에 코팅 및 건조하여 단위 캐소드 전극판을 만들었다.
- <74> 한편, 애노드 전극판은 다음 과정에 따라 제조하였다.

- <75> N-메틸 피롤리돈 600ml에 폴리비닐리덴플루오라이드 50g을 부가하여 볼밀에서 2시간동안 혼합하여 용해하였다. 이 혼합물에 메조카본파이버(MCF) 449g과 옥살산 1g을 부가한 다음, 이를 5시간동안 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 형성하였다.
- <76> 상기 애노드 활물질 조성물을 420 μ m 갭의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 178 μ m이고 폭이 5.1cm인 구리 박막상에 코팅 및 건조하여 단위 애노드 전극판을 만들었다.
- <77> 이와 별도로, 세퍼레이터로는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌의 3층 세퍼레이터를 사용하였고, 이 때 세퍼레이터의 폭은 5.25cm이었고, 두께는 18 μ m이었다.
- <78> 상기 캐소드 전극판과 애노드 전극판사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재한 다음, 이를 젤리롤 방식으로 권취하여 전극 조립체를 만들었다. 이 전극 조립체를 파우치안에 넣었다.
- <79> 한편, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 1g, 폴리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 메타크릴레이트 3g, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 1g, 1.3M LiPF₆ EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 1:1임) 용액 15g 및 AIBN 0.06g을 혼합하여 겔형 전해질 제조용 조성물을 제조하였다. 이 조성물 3g을 상기 과정에 따라 얻어진 파우치 전지에 주입하고 나서, 이를 밀봉하였다. 이어서, 결과물을 75℃로 조절된 오븐에서 4시간동안 방치함으로써 리튬 2차전지를 완성하였다.
- <80> 비교예 1
- <81> 폴리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 메카크릴레이트 4g, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 2g, 1.3M LiPF₆ EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 1:1임) 용액 15g 및 AIBN 0.06g을 혼합하여 겔형 전해질 제조용 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 완성하였다.
- <82> 실시예 2

<83> 겔형 전해질을 제조하기 조성물로서 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 1g, 폴리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 메타크릴레이트 2.5g, 에톡실레이트 트리메틸프로판 트리아크릴레이트 0.5g, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 2g, 1.3M LiPF₆ EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 1:1임) 용액 15g 및 AIBN 0.06g을 혼합하여 겔형 전해질 제조용 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차전지를 완성하였다.

<84> 실시예 3

<85> 겔형 전해질을 제조하기 조성물로서 시아노에틸아크릴레이트 2g, 폴리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 메타크릴레이트 3g, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 1g, 1.3M LiPF₆ EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 1:1임) 용액 15g 및 AIBN 0.06g을 혼합하여 겔형 전해질 제조용 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차전지를 완성하였다.

<86> 실시예 4

<87> 겔형 전해질을 제조하기 조성물로서 시아노에틸아크릴레이트 3g, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 3g, 1.3M LiPF₆ EC/DEC(EC와 DEC의 혼합부피비는 1:1임) 용액 15g 및 AIBN 0.06g을 혼합하여 겔형 전해질 제조용 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차전지를 완성하였다.

<88> 실시예 5

<89> 실시예 1에서 제조한 캐소드에 실시예 1의 겔형 고분자 전해질 제조용 조성물을 도포하고 85℃에서 1시간 동안 가열하여 겔형 고분자 전해질이 함침, 도포된 캐소들 제조한 후에 실시예 1에서와 같이 세퍼레이터 및 애노드들 위치시키고 젤리를 타입으로 권치하여 케이스에 넣어 리튬 2차 전지를 제조하였다.

<90> 실시예 6

<91> AIBN 대신에 벤조펜논을 사용하고 UV($\lambda_{\max} = 360\text{nm}$)로 10초 조사하여 겔형 고분자 전해질이 함침 도포된 겔형 고분자 전해질을 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 완성하였다.

<92> 실시예 7

<93> 실시예 3에서 제조한 캐소드에 실시예 3의 겔형 고분자 전해질용 조성물을 도포하고 85℃에서 1시간 동안 가열하여 겔형 고분자 전해질이 함침, 도포된 캐소드 제조한 후에 실시예 1에서와 같이 세퍼레이터 및 애노드들 위치시키고 젤리를 타입으로 권치하여 케이스에 넣어 리튬 2차 전지를 제조하였다.

<94> 실시예 8

<95> AIBN 대신에 벤조펜논을 사용하고 UV($\lambda_{\max} = 360\text{nm}$)로 10초 조사하여 겔형 고분자 전해질이 함침 도포된 겔형 고분자 전해질을 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 완성하였다.

<96> 비교예 2

<97> 전해액으로서, 1.15M 1M LiPF₆ EC:DMC:DEC(3:3:4) 용액(UBE사)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 2차전지를 완성하였다.

<98> 상기 실시예 1-8 및 비교예 1-2에 따라 제조된 리튬 2차전지에 대하여 85℃에서 4시간 동안 방치하는 고온방치 시험과 10초 동안 40kgf/cm²압력으로 가압하여 전지의 누액여부를 시험하였다.

<99> 평가 결과, 실시예 1-8 리튬 2차전지는 비교예 1-2의 경우와 비교하여 신뢰성과 안전성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이는 실시예 1-8의 리튬 2차전지는 액상의 전해액을 사용하는 비교예의 경우와 비교하여 겔상태의 전해액의 사용으로 전해액이 외부로 누출되거나 전해액에 의하여 전극 조립체나 파우치가 부푸는 현상이 없기 때문에 이로 인하여 신뢰성과 안전성이 저하될 가능성이 없기 때문이다.

<100> 또한, 실시예 1의 전지와 비교예 1의 전지에 대하여 1C 충/방전에 따른 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 3에 나타냈는데, 그 결과 실시예 1의 전지가 100사이클 동안에 용량 저하가 비교예 1의 전지보다 훨씬 적다는 것을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<101> 본 발명에 따르면, 전해액에 의한 스웰링 현상을 효과적으로 억제하고 전해액이 외부로 누출될 염려가 없어서 이로 인한 전지의 신뢰성 및 안전성 저하를 미연에 방지할 수 있는 리튬 2차전지를 얻을 수 있다.

<102> 본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

【특허청구범위】

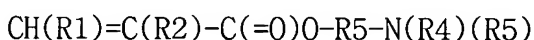
【청구항 1】

(a) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물 0.01 내지 90중량%;

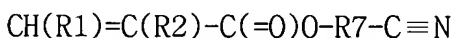
(b) 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물의 혼합물 0.01 내지 99중량%; 및

(c) 리튬염을 0.5 내지 2.0몰 포함하는 비수계 유기 용매 85 내지 99중량% 포함하는 조성물을 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질.

< 화학식 1>



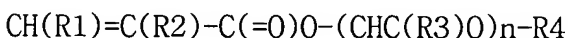
< 화학식 2>



< 화학식 3>



< 화학식 4>



[상기 식에서 R1 및 R2는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, R3, R4, R5 및 R6는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, R7은 탄소수

1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴, 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬 및 $-(CH_2-CHR_8-X)_n-R_9-$ (여기서 X는 O 또는 N, R₈은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, R₉는 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 아릴 및 탄소 1 내지 10의 불소화 알킬로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나임)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며 n은 1 내지 100의 정수임]

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 벤조페논, 과산화벤조일, 과산화아세틸, 과산화라우로일, 아조비스이소부티로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 중합개시제를 0.1 내지 2중량% 더 포함하는 것을 특징으로 겔형의 고분자 전해질

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 중합이 열중합, 전자 빔에 의한 중합 및 UV에 의한 중합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 열중합의 경우 중합 온도가 40 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질.

【청구항 5】

제 3항에 있어서, 상기 UV 중합의 경우 200 내지 400nm 파장의 빛을 사용하는 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 리튬염이 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술폰닐아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 유기용매가 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 트리글라임, 테트라글라임, γ -부티로 락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 겔형의 고분자 전해질.

【청구항 8】

(a) 리튬 이온의 흡방출이 가능한 캐소드 및 애노드;

(b) 상기 캐소드 또는 애노드에 1항의 조성물을 도포하고 중합하여 이루어진 겔형의 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 9】

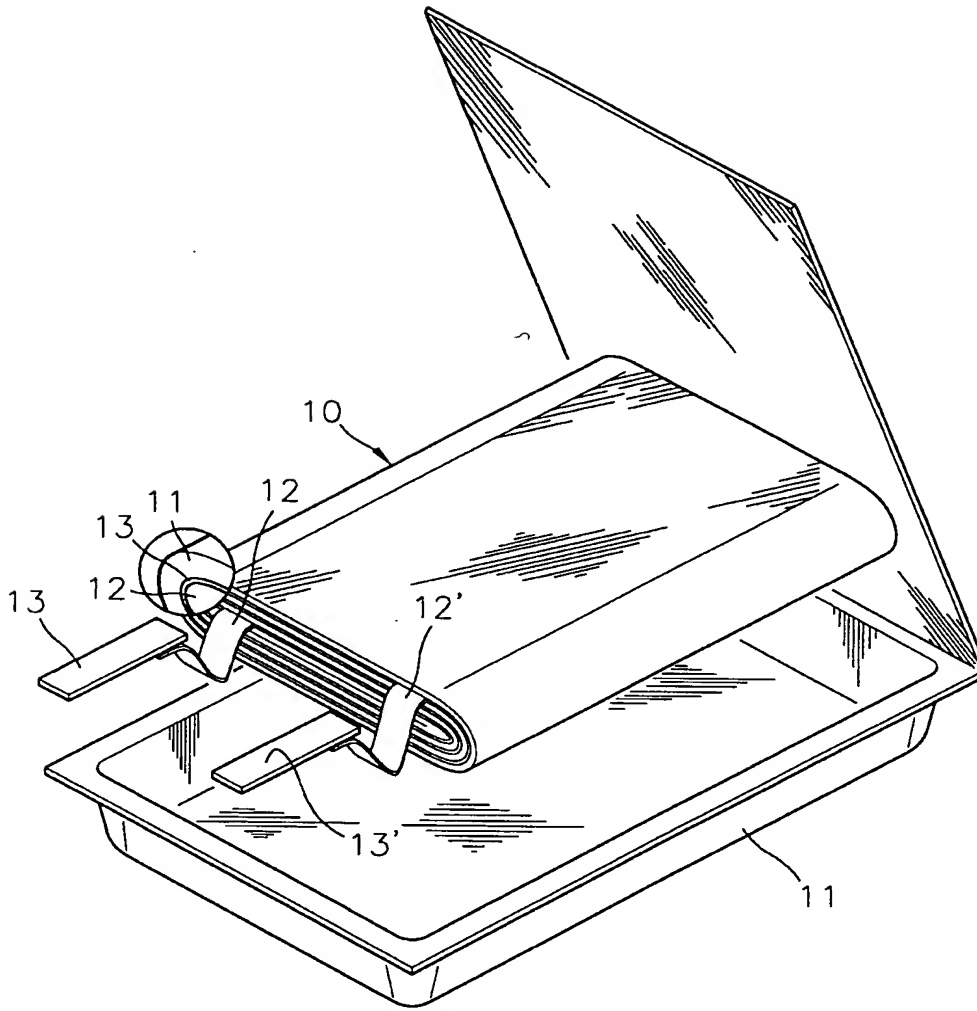
제 8항에 있어서, 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 10】

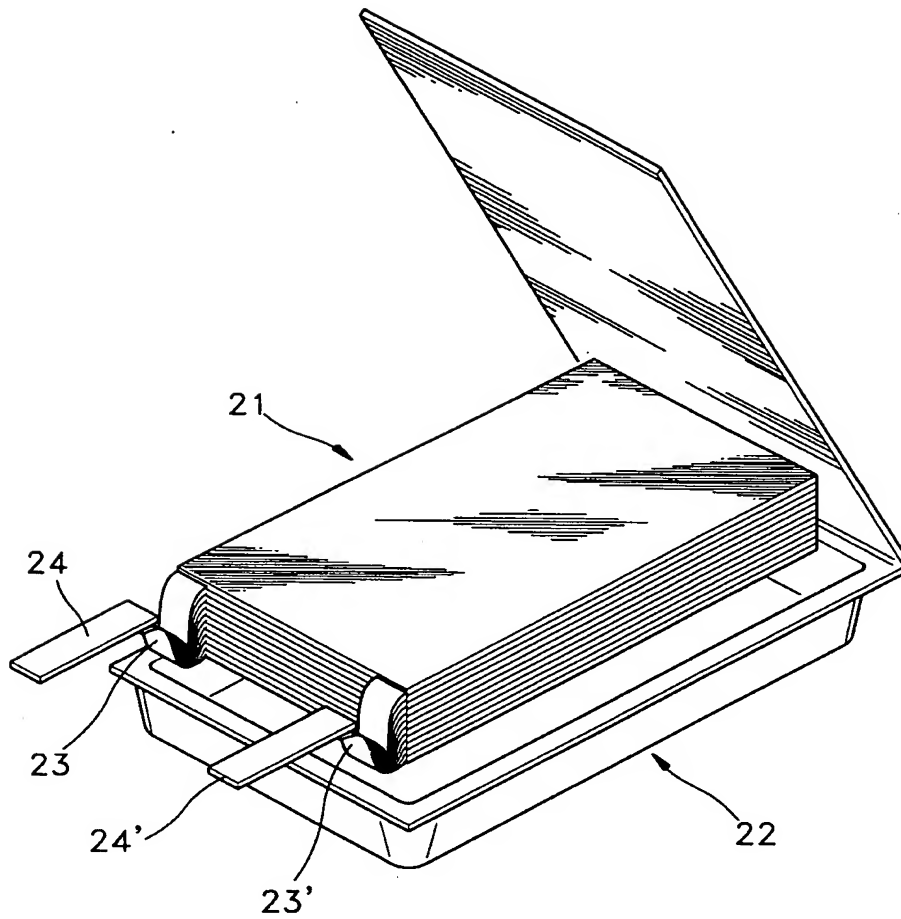
리튬 이온의 흡방출이 가능한 캐소드와 애노드, 및 이들 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체를 내장하고 있는 케이스에 제 1항에 따른 조성물을 부가하고 중합하여 제조되는 겔형의 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

